

HYDROSILYLATION PROCESS AND POLYMER PRODUCED THEREBY**Publication number:** JP11080167**Publication date:** 1999-03-26**Inventor:** HAGIMORI SHIGERU; TSUNEISHI KOJI; YAMANAKA YOSHINORI; WACHI TAKASHI; YONEZAWA KAZUYA**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:**

- international: *B01J31/16; C07B61/00; C07F7/02; C07F7/08; C07F7/18; C08F8/00; C08F8/42; C07B61/00; B01J31/16; C07B61/00; C07F7/00; C08F8/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07F7/02; B01J31/16; C07F7/08; C07F7/18; C08F8/00; C08F8/42*

- european:**Application number:** JP19980182188 19980629**Priority number(s):** JP19980182188 19980629; JP19970181924 19970708**Report a data error here****Abstract of JP11080167**

PROBLEM TO BE SOLVED: To carry out a hydrosilylation reaction between a silicon compound and an alkenyl group (C-C unsaturated bond)-bearing compound in the presence of a group VIII metal-contg. catalyst and a sulfur compound. **SOLUTION:** This hydrosilylation reaction is carried out between a silicon compound of the formula; $R_a X_b H_c Si$ (R is a 1-20C alkyl, aryl or triorganosiloxy; when (a) is ≥ 2 , R_s may be the same as or different from one another; X is a halogen, alkoxy, acyloxy or H; when (b) is ≥ 2 , X_s may be the same as or different from one another; (a) and (b) are each 0-3; (c) is 1-3; $(a+b+c)=4$) and an alkenyl group (C-C unsaturated bond)-bearing compound in the presence of a group VIII metal-contg. catalyst and a sulfur compound at 30-200 deg.C; wherein the molar ratio of the sulfur compound of the catalyst is 0.1-10; thereby, the rate of the above reaction is promoted, affording the reaction product stably; furthermore, cost reduction is attained through minimization of catalyst consumption, resulting in higher purity of the reaction product.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80167

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 7 F	7/02	C 0 7 F	7/02 A
B 0 1 J	31/16	B 0 1 J	31/16 X
C 0 7 F	7/08	C 0 7 F	7/08 C
	7/18		7/18 C
C 0 8 F	8/00	C 0 8 F	8/00
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-182188	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成10年(1998) 6月29日	(72) 発明者	萩森 茂 神戸市西区春日台3-1-6-1206
(31) 優先権主張番号	特願平9-181924	(72) 発明者	常石 浩司 神戸市垂水区塩屋町6-31-17
(32) 優先日	平9(1997) 7月8日	(72) 発明者	山中 祥道 大阪府豊中市上新田1-25-H1006
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	和地 俊 高砂市西畑3-2-2
		(72) 発明者	米沢 和弥 神戸市垂水区つつじが丘5-12-11

(54) 【発明の名称】 ヒドロシリル化反応方法及び該方法により製造される重合体

(57) 【要約】

【課題】 不飽和結合を有する化合物と水素化珪素化合物との触媒を利用したヒドロシリル化反応に関する反応促進方法。

【解決手段】 珪素化合物とアルケニル基（炭素-炭素不飽和結合）を含有する化合物とを、第8族金属を含む触媒を用いて反応させるにあたり、硫黄化合物を存在させるヒドロシリル化法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)一般式(1)：



(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはトリオルガノシロキシ基であり、aが2以上の場合Rはそれぞれ同じでも異なってもよい。Xはハロゲン、アルコキシ基、アシロキシ基または水酸基であり、bが2以上の場合Xはそれぞれ同じでも異なってもよい。a、bは0～3の整数、cは1～3の整数で、a+b+c=4となる。)で表される珪素化合物と、(B)アルケニル基(炭素-炭素不飽和結合)を含有する化合物とのヒドロシリル化反応を、(C)第8族金属を含む触媒、および(D)硫黄化合物、の存在下でおこなうことを特徴とするヒドロシリル化反応方法。

【請求項2】 (D)硫黄化合物の存在量が、(C)第8族金属を含む触媒にたいして、モル数で0.1～10倍量である請求項1記載の反応方法。

【請求項3】 (D)硫黄化合物の存在量が、(B)アルケニル基(炭素-炭素不飽和結合)を含有する化合物にたいして、モル数で0.002～0.1倍量である請求項1記載の反応方法。

【請求項4】 (D)硫黄化合物の存在量が、反応液全体重量を基準として0.01～500ppmである請求項1記載の反応方法。

【請求項5】 (D)硫黄化合物が硫黄単体である請求項1～4記載の反応方法。

【請求項6】 (B)アルケニル基(炭素-炭素不飽和結合)を含有する化合物が、数平均分子量500～20000の重合体である請求項1～5記載の反応方法。

【請求項7】 ヒドロシリル化反応を、さらに(E)平均分子量200～800のバラフィン系可塑剤の存在下でおこなう請求項1～6記載の反応方法。

【請求項8】 (A)一般式(1)で表される珪素化合物が、メチルジクロロシラン、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランからなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項1～7記載の反応方法。

【請求項9】 (C)第8族金属を含む触媒が、白金の単体、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒドあるいはケトンとの錯体化合物、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-ホスファイト錯体、もしくはそれらをアルミナ、シリカあるいはカーボンブラックの固体に担持させたものより選ばれる請求項1～8記載の反応方法。

【請求項10】 ヒドロシリル化反応を、さらに(G)酸化防止剤の存在下でおこない、(F)ヒドロシリル化反応時の気相部に酸素を0.1%以上含有させる請求項1～9記載の反応方法。

【請求項11】 請求項6～10記載の反応方法により得られることを特徴とする重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素化珪素化合物とアルケニル基(炭素-炭素不飽和結合)を有する化合物とのヒドロシリル化反応に関するものであり、更に詳しくは、ヒドロシリル化反応の促進方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】Si-H基を有する水素化珪素化合物が、アルケニル基(炭素-炭素不飽和結合)に付加する反応は、一般にヒドロシリル化反応とよばれている。この反応を利用する技術分野で知られている主要な問題点として、それぞれの反応条件下において、反応中に触媒の活性が低下する等の理由により、反応途中でヒドロシリル化反応の速度が低下したり、あるいは反応が停止することが挙げられる。反応速度の低下により、反応に要する時間が長くなるばかりでなく、副反応の割合が相対的に増大して所望のヒドロシリル化反応の選択性が低下することがある。高価な金属触媒の添加量を増やすことにより反応を加速することは可能であるが、反応生成物中に残留する触媒量が増えるためその後の利用にとって好ましくない場合もある(例えば高分子重合体のヒドロシリル化反応の場合は、触媒由来の黒色粉末を除去することが困難であるため、製品が黒く濁ってしまうという問題がある)。

【0003】ヒドロシリル化反応を促進する種々の方法が知られている。例えばOnopchenko,A.ら(J.Org.Chem., 52,4118,(1987))やLewis,L.N.ら(J.Am.Chem.Soc., 112,5998,(1990))、あるいは特開平5-213972や特開平8-283339で報告されているように、白金触媒が失活した場合、触媒を再活性化する為に酸素を使用する方法が知られている。

【0004】また、反応を促進する有効な物質についても、アセチレンアルコール類(特開平8-231563)、不飽和の第二及び第三アルコール類(特開平8-291181)、第三アルコール類(特開平8-333373)、不飽和ケトン類(特開平8-208838)、エン-イン不飽和化合物(特開平9-25281)等を添加する方法が知られている。

【0005】またヒドロシリル化の触媒毒とされるN, P, S, Sn, 又はAs元素が含有された系において、有機鉄化合物及び/又は有機アルミニウム化合物を添加する方法(特開平6-179821)も公知である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ヒドロシリル化反応速度は、反応物質や反応条件に影響されるが、特に、不飽和化合物が高分子重合体である場合、不飽和基濃度が低い場合、反応液の粘性が高い場合、末端オレフィンよりも活性が低い内部オレフィンの反応をおこなう場合、あるいは反応原料や溶媒に反応阻害物質が含まれる場合な

どに、反応活性の低下が起こりやすい。

【0007】さらに反応活性が低下する系では、反応時間を長くすると、副反応物が多く生成する傾向がある。ヒドロシリル化により、メトキシシリル基等の加水分解性シリル基を重合体に導入する反応は重要である。加水分解性シリル基を有する重合体は、重合体同士のシラノール縮合反応により高分子量化して架橋体を形成することが可能であり、このような架橋性の重合体は有用である。重合体に加水分解性シリル基を導入するヒドロシリル化反応の反応率が低下すれば、最終的には架橋点密度が低下して、架橋体の強度が低下してしまう。

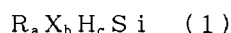
【0008】反応収率を上げるためには高価な貴金属触媒や珪素化合物を多量に用いる方法もあるが、経済的に好ましくない。しかし、従来から知られているヒドロシリル化反応の促進方法は完全なものではなく、問題を十分に解決できないことがあった。本発明の目的は、ヒドロシリル化反応を、より効果的に促進するための新たな方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らが鋭意検討をおこなった結果、イオウ化合物の存在下でヒドロシリル化反応をおこなうことにより、ヒドロシリル化反応が促進されることを見だし、本発明を完成した。一般にイオウ化合物は金属の触媒作用を阻害すると考えられており、従来はヒドロシリル化反応においても硫黄化合物は極力排除すべきものと考えられていた。従って、触媒毒でもあるイオウ化合物を添加することは、従来の常識からは思いもよらないものであり、なおかつこの方法は実用的効果の大きいものである。

【0010】

【発明の実施の形態】すなわち本発明は、(A)一般式(1)：



(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはトリオルガノシロキシ基であり、aが2以上の場合Rはそれぞれ同じでも異なってもよい。Xはハロゲン、アルコキシ基、アシロキシ基または水酸基であり、bが2以上の場合Xはそれぞれ同じでも異なってもよい。a、bは0～3の整数、cは1～3の整数で、a+b+c=4となる。)で表される珪素化合物と、(B)アルケニル基(炭素-炭素不飽和結合)を含有する化合物とのヒドロシリル化反応を、(C)第8族金属を含む触媒、および(D)硫黄化合物、の存在下でおこなうことを特徴とするヒドロシリル化反応方法に関する。本発明を実施する具体的な様態について詳しく説明する。

【0011】本発明において一般式(1)で表される珪素化合物としては、従来知られている化合物を特に制限無く用いることが出来るが、具体的には例えば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシ

ラン、トリメチルシロキシジクロロシランなどのハロゲン化シラン類、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、メトキシジメチルシラン、ジメトキシフェニルシラン、1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-ヘプタメチル-1, 1-ジメトキシテトラシロキサンなどのアルコキシシラン類、メチルジアセトキシシラン、トリメチルシロキシメチルアセトキシシランなどのアシロキシシラン類、ジメチルシラン、トリメチルシロキシメチルシラン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサンなどの分子中にSi-H結合を2個以上有するハイドロシラン類、メチルジ(イソプロペニルオキシ)シランなどのアルケニルオキシシラン類などが挙げられ、これらの中では、メチルジクロロシラン、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン等を挙げることができる。

【0012】本発明の一般式(1)で表される珪素化合物の使用量は、特に制限されるものではないが、通常、アルケニル基1モルに対して0.1～20モルであるが、0.5～3モルであることが経済的にも好ましい。本発明で使用される第8族金属を含む触媒は、通常、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、プラチナ(白金)を有するものであり、これらの第8族金属の単体、金属塩あるいは有機化合物との錯体として用いられる。具体的には、例えば白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラックなどの担体に固体白金を担持させた担体上の白金金属、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体などの白金化合物、白金-オレフィン錯体[例えばPt(CH₂=CH₂)₂(PPh₃)₂、Pt(CH₂=CH₂)₂Cl₂]、白金-ビニルシロキサン錯体[Pt{(vinyl)Me₂SiOSiMe₂(vinyl)}₂、Pt{Me(vinyl)SiO}₄]、白金-ホスフィン錯体[Ph(PPh₃)₄、Pt(PBu₃)₄]、白金-ホスファイト錯体[Pt{P(OPh)₃}₄]等の白金錯体等が好ましい。ジカルボニルジクロロ白金やAshbyの米国特許第3159601および3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにLamoreauxの米国特許第3220972号明細書中に記載された白金-アルコール触媒も好ましい。さらに、Modicの米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も有効である。

【0013】これらの触媒は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-アセチルアセトナート錯体、白金-ビニルシロキサン錯体は、比較的反応活性が高いため好ましい。触媒の使用量には特に制限はないが、通常、アルケニル基1モルに対して白金触媒を10-1から10-8モル使用し、10-3から10-6モルの範囲で使用

することが好ましい。触媒の量が 10^{-8} モルより少ない場合は、ヒドロシリル化反応が十分に進行しないことがある。また触媒量が多すぎると、原料コストの増大や、触媒残さの混入により製品の着色や透明度の低下などの問題が発生する。

【0014】本発明においては、触媒を種々の溶媒に溶解し希釈することにより、触媒を安定化し、触媒の取扱を容易にすることが好ましい。好ましい溶媒として、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、あるいはハロゲン化炭化水素、アルコール、グリコール類、エーテル類、エステル類等を挙げることができる。

【0015】本発明におけるアルケニル基（炭素-炭素不飽和結合）を含有する化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン等のアルファオレフィン、あるいはシクロヘキセン、トランス-2-ヘキセンや、ブタジエン、デカジエン、あるいはアリルトリメチルシランを挙げることができる。これらの化合物のヒドロシリル化により、種々の有機珪素化合物を効率よく製造することが可能である。

【0016】さらに、アルケニル基（炭素-炭素不飽和結合）を有する重合体と、一般式(1)で表される化合物とのヒドロシリル化反応をおこなうことにより、加水分解性シリル基等を末端に有する重合体を得ることができる。加水分解性シリル基($\text{Si}-\text{X}$)とは、加水分解反応によりシラノール基($\text{Si}-\text{OH}$)を与えるものである。加水分解性シリル基($\text{Si}-\text{X}$)とシラノール基($\text{Si}-\text{OH}$)との縮合反応(シラノール縮合)により、シロキサン結合($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)を与えることができる。

【0017】本発明において、例えばメチルジメトキシシランと、末端にアルケニル基を有する重合体のヒドロシリル化をおこなった場合には、末端にジメトキシシリル基(加水分解性シリル基の一種)を有する重合体を得ることができる。加水分解性シリル基を末端に有する重合体は、空気中の湿分等によるシリル基の加水分解反応、およびそれに続く他の重合体分子とのシラノール縮合反応により架橋体を与える(特開昭63-6041)。加水分解性シリル基またはシラノール基を有する重合体は、例えば接着剤、粘着剤、塗料、シーリング材、防水材など耐候性、耐熱性、耐透湿性を要求される用途に利用される。

【0018】アルケニル基（炭素-炭素不飽和結合）を有する重合体を用いる場合の重合体の主鎖成分としては、例えば炭化水素系主鎖、ハロゲン化炭化水素系主鎖、飽和炭化水素系主鎖、ポリエーテル系主鎖、ポリエステル系主鎖、ポリアミド系主鎖、ポリイミド系主鎖等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。シリル基を有する重合体の主鎖成分として好ましいものとして、イソブチレンや炭素数5~12のオレフ

イン類、共役ジエン類、非共役ジエン類、ビニルエーテル類、芳香族ビニル化合物、ノルボルネン類、シクロペンタジエン類、ジシクロペンタジエン類、ビニルシラン類などの重合体、あるいはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等をあげることが出来る。

【0019】アルケニル基（炭素-炭素不飽和結合）を有する重合体のうち特に好ましいものとしては、アリル基を末端に有するポリプロピレンオキサイドやアリル基を末端に有するポリイソブチレンを挙げることができる。アリル基を末端に有するポリイソブチレンは、例えば末端に塩素を有するポリイソブチレンと、アリルトリメチルシラン(特開昭63-105005)またはジエン類(特開平4-288309)との反応により得ることができる。

【0020】本発明のヒドロシリル化反応は無溶媒系でも、溶媒存在下でもおこなうことができる。ヒドロシリル化反応の溶媒としては、通常、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、エステル類を用いることができるが、ヘプタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等を用いることが好ましい。また、特にアルケニル基（炭素-炭素不飽和結合）を含有する重合体のヒドロシリル化をおこなう場合は、重合体が固体あるいは高粘度の液体であることが多いので、反応系の粘度を低下させるために溶媒を用いることが好ましい。アルケニル基を含有する重合体は、ポリスチレンゲルカラムを用いたGPC測定による得られる数平均分子量が、500~200000のものであることが好ましい。

【0021】本発明においては、重合体のヒドロシリル化反応の際の反応溶媒として、可塑剤を用いることもできる(可塑剤とは、高分子製品中に添加される液状の物質である)。アルケニル基を含有する重合体の数平均分子量が500~200000である場合には、たとえば分子量200~800のパラフィン系可塑剤を反応溶媒に用いることが好ましい。このような可塑剤として、例えばパラフィン50~90%、ナフテン10~50%、アロマ約1%の組成比の混合物などを挙げることができる。このような可塑剤としては、具体的には、ポリブテン、水添ポリブテン、 α -メチルスチレンオリゴマー、ビフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、アルキルジフェニル等の炭化水素系化合物、BAA-15(大八化学)、P-103、W320(大日本インキ)、PN-150(アデカアーガス)などのアジピン酸エステル化合物、TOTM、TITM(新日本理化学)、W-700(大日本インキ)、などのトリメリット酸エステル系化合物、NS-100、NM-26、NP-24、PS-32、PW-32、PX-32(出光興産)などの石油系プロセスオイル類、アルケン-68(日石油洗剤)、BF-1000(アデカア

ーガス)、KE-828(荒川化学)、DOTP(新日本理化学)などが好ましく、加熱減量が小さいといった点で、アルケン-68、PS-32、PW-32、PX-32、DOTP、NS-100、TOTMなどが特に好ましいが必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0022】本発明において、ヒドロシリル化反応をおこなう際の反応器気相部は、窒素やヘリウムなどの不活性ガスのみから成ってもよいし、酸素等が存在してもよい。ヒドロシリル化反応をおこなう際には、可燃性物質取り扱いの安全性の観点から反応器気相部は窒素やヘリウムなどの不活性ガスの存在下で実施することがある。しかし、反応器気相部を窒素やヘリウムなどの不活性ガスに置換した反応条件下でヒドロシリル化反応をおこなった場合には、反応速度が低下する場合があるという問題がある。気相部に酸素が存在すると、ヒドロシリル化が促進されることがある。本発明では、反応器気相部の酸素濃度を、爆発性混合組成を与えない範囲に設定することにより、酸素存在下で反応を促進しつつ、安全にヒドロシリル化反応をおこなうことが可能である。反応器気相部の酸素濃度は、通常0.1%以上であるが、0.5~1.0%とすることが好ましい。

【0023】さらに本発明で気相部に酸素を導入する場合には、反応溶媒や可塑剤が酸素により酸化されることを抑えるために、酸化防止剤の存在下でヒドロシリル化反応をおこなうことができる。酸化防止剤としては、ラジカル連鎖禁止剤の機能を有するフェノール系酸化防止剤、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、テトラキス{メチレン-3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンなどを用いることができる。同様のラジカル連鎖禁止剤としてアミン系酸化防止剤、例えば、フェニル-β-ナフチルアミン、α-ナフチルアミン、N,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンなどを用いることも出来るがこれらに限定されるものではない。

【0024】本発明のヒドロシリル化反応温度は、通常、30℃以上200℃以下であり、好ましくは、50℃以上120℃以下に設定することができる。本発明における最大の特徴はヒドロシリル化反応系中に硫黄化合物を存在させることである。硫黄化合物とは分子中に硫黄原子を有するものをいうが、具体的には、例えば硫黄

単体、チオール、スルフィド、スルホキシド、スルホン、チオケトン等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。硫黄化合物としては、特に硫黄が好ましい。液相反応系に硫黄化合物を添加する際には、硫黄化合物をそのまま加えても良いが、硫黄化合物を溶液にしてから添加すれば反応液全体に均一に分散させることができる。硫黄単体等の硫黄化合物を、トルエン、ヘキサン、キシレンなどの有機溶媒に溶解してから添加することができる。

【0025】硫黄化合物の添加量は、たとえば、その量が8族金属を含む触媒のモル数をにたいして0.1~1.0倍量、もしくはアルケニル基を含有する化合物のアルケニル基のモル数にたいして0.002~0.1倍量、あるいは反応液全体重量を基準として0.01~500ppmであるような範囲とすることができる。添加量が少ないと本発明の効果が十分に達成されない場合がある。硫黄化合物の量が多すぎると、触媒活性を低下させる触媒毒として作用してヒドロシリル化反応を阻害することもある。

【0026】

【実施例】次に本発明の方法の実施例をあげて更に具体的に説明する。

実施例1

特開昭63-105005の方法に準じて製造されたアリル基末端ポリイソブチレン(分子量15000、重合体1分子当たりのアリル基数が2.0)40kgとジメトキシメチルシラン1.4kgとを反応させる。反応溶媒としてプロセスオイルPS-32(出光石油)20kgを用いた。触媒としては白金ビニルシロキサン錯体(0.00000831mmol/μLキシレン溶液)を2.8g添加した。反応器の気相部分には酸素を5vol%含有する窒素を圧力5atmまで仕込んだ。酸化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを12g添加した。硫黄0.04gをトルエン40gで溶解し反応器に添加した。

【0027】ジメトキシメチルシランを添加して反応を開始してから70℃にて15時間混合攪拌を継続した。アリル基のヒドロシリル化反応転化率を評価するために反応液のサンプルを採取して赤外分光光度計によってアリル官能基の濃度を測定した結果、残存アリル基は検出されず従って反応転化率は100%であった。このサンプルについて¹H-NMR測定でジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり1.6個のシリル基が導入されていた。

【0028】こうして調整されたシリル基末端ポリマーを縮合架橋させて定型(JIS3号ダンベル:幅5mm×厚さ2mm)のゴム状硬化物を作製し、伸張試験によって硬化物モジュラスを評価した。縮合架橋はシリル基末端ポリマーと可塑剤PS-32の混合物重量100に対して水0.67及びオクチル酸錫2.5の重量比率で

混合して50℃にて20時間かけて硬化させた。このゴム状硬化物の引っ張り試験をして、50%伸張における引っ張り応力は1.4 kg/cm²であった。結果を表1にまとめた。

実施例2

実施例1と同様の条件にて、ただし硫黄添加量を0.2 gとしてヒドロシリル化反応を15時間実施した。

【0029】実施例1と同様に反応液のサンプルを採取して残存アリル官能基の濃度を測定した結果、反応転化率は100%であった。このサンプルについて、ジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり1.5個のシリル基が導入されていた。こうして調整されたシリル基末端ポリマーを縮合架橋させて定型のゴム状硬化物を作製し、伸張試験によって硬化物モジュラスを評価した。このゴム状硬化物の引っ張り試験をして、50%伸張における引っ張り応力は1.3 kg/cm²であった。結果を表1にまとめた。

実施例3

実施例1と同様の条件にて、ただし硫黄添加量を0.04 gとしてヒドロシリル化反応を15時間実施した。

【0030】実施例1と同様に反応液のサンプルを採取して残存アリル官能基の濃度を測定した結果、反応転化率は95%であった。このサンプルについて、ジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり1.4個のシリル基が導入されていた。こうして調整されたシリル基末端ポリマーを縮合架橋させて定型のゴム状硬化物を作製し、伸張試験によって硬化物モジュラスを評価した。このゴム状硬化物の引っ張り試験をして、50%伸張における引っ張り応力は1.2 kg/cm²であった。結果を表1にまとめた。

比較例1

実施例1と同様の条件にて、ただし硫黄化合物を添加すること無くヒドロシリル化反応を15時間実施した。

【0031】実施例1と同様に反応液のサンプルを採取して残存アリル官能基の濃度を測定した結果、反応転化率は70%であった。このサンプルについて、ジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり0.7個のシリル基が導入されていた。さらにヒドロシリル化を継続して反応開始から30時間後に反応液のサンプルを採取して残存アリル官能基の濃度を測定した結果、反応転化率は95%であった。このサンプルについて、ジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり0.8個のシリル基が導入されていた。こうして調整されたシリル基末端ポリマーを縮合架橋させて定型のゴム状硬化物を作製し、伸張試験によって硬化物モジュラスを評価した。このゴム状硬化物の引っ張り試験をして、50%伸張における引っ張り応力は0.7 kg/cm²であった。結果を表1にまとめた。

比較例2

実施例1にて反応促進物質を添加する操作の代わりに0.04 kgのトルエンを添加してヒドロシリル化反応を15時間実施した。

【0032】実施例1と同様に反応液のサンプルを採取して残存アリル官能基の濃度を測定した結果、反応転化率は75%であった。このサンプルについて、ジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり0.8個のシリル基が導入されていた。さらにヒドロシリル化を継続して反応開始から30時間後に反応液のサンプルを採取して残存アリル官能基の濃度を測定した結果、反応転化率は100%であった。このサンプルについて、ジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり1.1個のシリル基が導入されていた。こうして調整されたシリル基末端ポリマーを縮合架橋させて定型のゴム状硬化物を作製し、伸張試験によって硬化物モジュラスを評価した。このゴム状硬化物の引っ張り試験をして、50%伸張における引っ張り応力は0.8 kg/cm²であった。結果を表1にまとめた。

比較例3

実施例1と同様の条件にて、ただし硫黄化合物を添加すること無く、触媒としては白金ビニルシロキサン錯体キシレン溶液を5.6 g添加して、ヒドロシリル化反応を15時間実施した。

【0033】実施例1と同様に反応液のサンプルを採取して残存アリル官能基の濃度を測定した結果、反応転化率は90%であった。このサンプルについて、ジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり0.9個のシリル基が導入されていた。こうして調整されたシリル基末端ポリマーを縮合架橋させて定型のゴム状硬化物を作製し、伸張試験によって硬化物モジュラスを評価した。このゴム状硬化物の引っ張り試験をして、50%伸張における引っ張り応力は0.9 kg/cm²であった。結果を表1にまとめた。

比較例4

実施例1と同様の条件にて、ただし硫黄添加量を40 gとしてヒドロシリル化反応を15時間実施した。

【0034】実施例1と同様に反応液のサンプルを採取して残存アリル官能基の濃度を測定した結果、反応転化率は25%であった。このサンプルについて、ジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり0.4個のシリル基が導入されていた。こうして調整されたシリル基末端ポリマーを縮合架橋させて定型のゴム状硬化物を作製し、伸張試験によって硬化物モジュラスを評価した。このゴム状硬化物の引っ張り試験をして、50%伸張における引っ張り応力は0.3 kg/cm²であった。結果を表1にまとめた。

【0035】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
硫黄添加量g	0.04	0.2	0.004	0	0	0	40
触媒量g	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	5.6	2.8
15hr 反応率%	100	100	95	70	75	90	25
15hr シリル官能化数	1.6	1.5	1.4	0.7	0.8	0.9	0.4
30hr 反応率%	-	-	-	95	100	-	-
30hr シリル官能化数	-	-	-	0.8	1.1	-	-
架橋ゴム50%伸び時 シラスM50 kg/cm ²	1.4	1.3	1.2	0.7	0.8	0.9	0.3

【0036】本発明の方法でヒドロシリル化反応を行うと15時間での反応率が実施例1、2、3にてそれぞれ100%、100%、95%であったが、比較例1、2、3、4においては15時間での反応転化率はそれぞれ70%、75%、90%、25%と低く、比較例1、2では引き続き30時間まで反応を継続してそれぞれ95%、100%となった。これによって本発明方法の反応促進効果が示されている。

【0037】反応完了時におけるシリル官能化数は比較例1、2、3、4のそれぞれが0.7、0.8、0.9、0.4であるのに比べて、実施例1、2、3ではそれぞれ1.4、1.3、1.2と総体的に高い値である。この効果によってゴム状硬化物の架橋による引っ張り応力M50が、比較例1、2、3、4にてそれぞれ0.7、0.8、0.9、0.3kg/cm²であることに比べて、実施例1、2、3ではそれぞれ1.4、1.3、

1.2kg/cm²と大きな強度が得られている。

【0038】

【発明の効果】本発明の方法でアルケニル基を有する化合物のヒドロシリル化を行うことによって従来の反応促進法では不十分であった系についても、十分な反応速度の促進が可能になり、反応生成物を安定的に得ることができた。本発明の方法を用いることにより、触媒消費量を最少化して費用低減が達成できるとともに製品中の残留触媒量が減少するため、製品純度を上げることができる。

【0039】また、アルケニル基を有する高分子重合体のヒドロシリル化により架橋可能なシリル基を有する高分子化合物を製造する場合は、反応促進によりシリル基の導入率が向上し、優れた物性を示す硬化物を得ることが可能となった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C08F 8/42
// C07B 61/00

識別記号
300

FI
C08F 8/42
C07B 61/00 300